



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 255/24, 253/30	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/18603 (43) Date de publication internationale: 20 juin 1996 (20.06.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01643 (22) Date de dépôt international: 12 décembre 1995 (12.12.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/15282 14 décembre 1994 (14.12.94) — FR— (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COTTING, Marie-Christine [FR/FR]; 204, avenue Franklin-Roosevelt, F-69500 Bron (FR). GILBERT, Laurent [FR/FR]; 354, rue André-Philip, F-69007 Lyon (FR). LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).	(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, KR, RU, SG, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

(54) Title: METHOD FOR PARTIALLY HYDROGENATING DINITRILES TO AMINONITRILES

(54) Titre: PROCEDE D'HEMIHYDROGENATION DE DINITRILES EN AMINONITRILES

(57) Abstract

A method for partially hydrogenating aliphatic dinitriles to the corresponding aminonitriles by means of hydrogen and in the presence of a catalyst selected from a Raney nickel catalyst, a Raney cobalt catalyst, a Raney nickel catalyst comprising a doping element selected from the elements in groups IVb, Vb, VIb and VIII of the periodic table of the elements as published in the Handbook of Chemistry and Physics (Weast, 5th edition, 1970-1971), and a Raney zinc and cobalt catalyst comprising a doping element selected from the elements in groups IVb, Vb, VIb and VIII of the periodic table of the elements and zinc, and a strong inorganic base derived from an alkali metal or alkaline-earth metal, wherein the starting hydrogenation medium comprises water in an amount of at least 0.5 wt.% based on all the liquid compounds in the medium, diamine and/or aminonitrile capable of being formed from the dinitrile to be hydrogenated, and unconverted dinitrile in an amount of 80-99.5 wt.% for all three compounds based on all the liquid compounds in the medium; the dinitrile conversion rate is of up to 95 %; and said method enables a selectivity for the desired aminonitriles of at least 60 % to be achieved.

(57) Abrégé

La présente invention concerne l'hémihydrogénation de dinitriles en aminonitriles correspondants. Plus précisément l'invention concerne un procédé d'hémihydrogénation de dinitriles aliphatiques en aminonitriles correspondants, à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur choisi parmi le nickel de Raney, le cobalt de Raney, le nickel de Raney comportant un élément dopant choisi parmi les éléments des groupes IVb, Vb, VIb et VIII de la classification périodique des éléments telle que publiée dans Handbook of Chemistry and Physics (Weast, 5ème édition de 1970-1971) et le zinc et le cobalt de Raney comportant un élément dopant choisi parmi les éléments des groupes IVb, Vb, VIb et VIII de la classification périodique des éléments et le zinc, et d'une base minérale forte dérivant d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé en ce que: le milieu initial d'hydrogénation comporte de l'eau à raison d'au moins 0,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides dudit milieu, de la diamine et/ou de l'aminonitrile susceptibles de se former à partir du dinitrile à hydrogéner ainsi que du dinitrile non transformé et à raison pour l'ensemble de ces trois composés de 80 % à 99,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides dudit milieu; le taux de transformation du dinitrile peut atteindre 95 %; et en ce que ledit procédé permet d'obtenir une sélectivité en aminonitriles visés d'au moins 60 %.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE D'HEMIHYDROGENATION DE DINITRILES EN AMINONITRILES

La présente invention concerne l'hémihydrogénation de dinitriles en aminonitriles correspondants.

5 Généralement l'hydrogénation des dinitriles est réalisée pour préparer les diamines correspondantes ; ainsi particulièrement l'hydrogénation de l'adiponitrile conduit à l'hexaméthylène diamine, elle-même l'un des deux composés de base de la préparation du polyamide-6,6.

10 Cependant, il peut parfois s'avérer nécessaire de préparer non la diamine, mais l'aminonitrile intermédiaire. C'est par exemple, mais non limitativement, le cas pour l'hémihydrogénation de l'adiponitrile en aminocapronitrile, composé susceptible d'être ensuite transformé en caprolactame composé de base du polyamide-6 ou directement en polyamide-6.

15 Ainsi le brevet US 4 389 348 décrit un procédé d'hydrogénation de dinitrile en oméga-aminonitrile, par l'hydrogène, en milieu solvant aprotique et ammoniac et en présence de rhodium déposé sur un support basique.

20 Le brevet US 5 151 543 décrit un procédé d'hydrogénation partielle de dinitriles en aminonitriles dans un solvant en excès molaire d'au moins 2/1 par rapport au dinitrile, comprenant de l'ammoniac liquide ou un alcanol contenant une base minérale soluble dans ledit alcanol, en présence d'un catalyseur de type nickel ou cobalt de Raney.

La présente invention a trait à l'hydrogénation préférentielle d'une seule fonction nitrile d'un dinitrile (appelée dans le présent texte hémihydrogénation) de manière à préparer majoritairement l'aminonitrile correspondant et seulement de manière minoritaire la diamine.

25 Plus précisément l'invention concerne un procédé d'hémihydrogénation de dinitriles aliphatiques en aminonitriles correspondants, à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur choisi parmi le nickel de Raney, le cobalt de Raney, le nickel de Raney comportant un élément dopant choisi parmi les éléments des groupes IVb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments telle que publiée dans
30 Handbook of Chemistry and Physics (Weast, 5ème édition de 1970-1971) et le zinc et le cobalt de Raney comportant un élément dopant choisi parmi les éléments des groupes IVb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments et le zinc, et d'une base minérale forte dérivant d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé en ce que :

35 - le milieu initial d'hydrogénation comporte de l'eau à raison d'au moins 0,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides dudit milieu, de la diamine et/ou de l'aminonitrile susceptibles de se former à partir du dinitrile à hydrogéner ainsi que du dinitrile non transformé à raison pour l'ensemble de ces trois composés de 80 % à 99,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides dudit milieu,

- le taux de transformation du dinitrile peut atteindre 95 %
- et en ce que ledit procédé permet d'obtenir une sélectivité en aminonitriles visés d'au moins 60 %.

Le taux de transformation du dinitrile est de préférence d'au moins 70 %.

5 Les dinitriles aliphatiques qui peuvent être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention sont plus particulièrement les dinitriles de formule générale (I) :



10 dans laquelle R représente un groupement alkylène ou alcénylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

De préférence, on met en oeuvre dans le procédé de l'invention des dinitriles de formule (I) dans laquelle R représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

15 A titre d'exemples de tels dinitriles, on peut citer notamment l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile et le glutaronitrile et leurs mélanges, notamment les mélanges d'adiponitrile et/ou de méthylglutaronitrile et/ou d'éthylsuccinonitrile susceptibles de provenir d'un même procédé de synthèse de l'adiponitrile.

20 En pratique, le cas où $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$ sera le plus fréquent car cela correspond à la mise en oeuvre de l'adiponitrile (ADN) dans le présent procédé.

La base minérale forte est généralement constituée par les hydroxydes, les carbonates et les alcanolates de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux. Elle est choisie de préférence parmi les hydroxydes, les carbonates et les alcanolates de métal
25 alcalin.

De façon privilégiée, la base minérale forte mise en oeuvre est choisie parmi les composés suivants : LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH et leur mélanges.

En pratique, on utilise le plus souvent NaOH et KOH, pour un bon compromis performance-prix, bien que RbOH et CsOH puissent donner de très bons résultats.

30 Le milieu réactionnel a une composition variant selon le type de mise en oeuvre du procédé.

En effet si le procédé est mise en oeuvre en mode discontinu comme c'est notamment le cas dans les réalisations de laboratoire ou de petites fabrications intermittentes, le milieu réactionnel initial s'enrichira progressivement en aminonitrile et,
35 en moindre proportion, en diamine, tandis que la concentration en dinitrile pourra soit décroître si l'on charge la totalité ou la majeure partie dudit dinitrile dès le début de l'hémihydrogénation, soit demeurer relativement constante si le dinitrile est introduit progressivement au cours de la réaction.

Par contre, si le procédé est conduit en mode continu, la composition du milieu réactionnel en sortie de réacteur atteint des valeurs déterminées par les sélectivités de la réaction.

L'eau est habituellement présente dans une quantité inférieure ou égale à 5 20 %. Préférentiellement, la teneur en eau du milieu réactionnel est comprise entre 2 % et 15 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants liquides dudit milieu.

La concentration de l'aminonitrile visé et/ou de la diamine correspondante et du dinitrile non transformé dans le milieu réactionnel est généralement comprise entre 85 % et 98 % en poids par rapport à l'ensemble des liquides inclus dans ledit milieu 10 réactionnel.

En fonctionnement continu du procédé de l'invention, la composition en sortie de réacteur sera déterminée par le rapport des sélectivités respectives en aminonitrile et en diamine et par la vitesse d'introduction du dinitrile.

La quantité de base minérale forte est avantageusement supérieure ou égale à 15 0,1 mol/kg de catalyseur. De préférence, elle est comprise entre 0,1 mol et 3 mol par kg de catalyseur et plus préférentiellement encore entre 0,2 et 2 mol/kg de catalyseur.

Pour obtenir une sélectivité optimale en aminonitrile, le rapport base minérale forte/catalyseur peut être différencié selon la base mise en oeuvre. Ainsi avec KOH, RbOH et CsOH, ce rapport sera encore plus préférentiellement de 0,2 à 1,0 mol par kg 20 de catalyseur, particulièrement de nickel de Raney dopé ou non. Avec NaOH et LiOH, ce rapport sera encore plus préférentiellement de 0,2 à 1,5 mol par kg de catalyseur, particulièrement de nickel de Raney dopé ou non.

Le catalyseur utilisé dans le procédé peut être un nickel de Raney, un cobalt de Raney, un nickel de Raney ou un cobalt de Raney comportant, outre le nickel ou le 25 cobalt et les quantités résiduelles du métal éliminé de l'alliage d'origine lors de la préparation du catalyseur, c'est-à-dire généralement l'aluminium, un ou plusieurs autres éléments, souvent appelés dopants, tels que par exemple le chrome, le titane, le molybdène, le tungstène, le fer, le zinc. Parmi ces éléments dopants le chrome, le titane le fer et leurs mélanges sont considérés comme les plus avantageux. Ces dopants 30 représentent habituellement, en poids par poids de nickel ou de cobalt, de 0 % à 15 % et de préférence de 0 % à 10 %.

Lorsque le catalyseur contient un dopant comme le chrome ou le titane, il est également avantageux de prendre en compte le rapport base forte/dopant. Ainsi on mettra en oeuvre de préférence un rapport KOH/dopant de 12 à 30 mol par kg de 35 dopant et un rapport NaOH/dopant de 12 à 50 mol par kg de dopant.

La quantité de catalyseur mise en oeuvre peut varier très largement en fonction notamment du mode de fonctionnement adopté ou des conditions réactionnelles choisies. Ainsi, si l'on introduit progressivement le dinitrile dans le milieu réactionnel, le rapport pondéral catalyseur/dinitrile à hydrogéner sera beaucoup plus élevé que si tout
5 le dinitrile est mis en oeuvre dès le début de la réaction. A titre indicatif, on peut utiliser de 0,5 % à 50 % en poids de catalyseur par rapport au poids total du milieu réactionnel et le plus souvent de 1 % à 35 % .

Pour un catalyseur donné et pour un taux de transformation donné du dinitrile, le rendement en aminonitrile passe par un maximum déterminé par le rapport base/Ni ou
10 base/Co choisi dans les zones de valeurs indiquées précédemment.

La sélectivité globale en aminonitrile est améliorée par l'augmentation de la valeur de la constante de vitesse d'hydrogénation du dinitrile en aminonitrile et non par la diminution de la valeur de la constante de vitesse de l'hydrogénation de l'aminonitrile en diamine. C'est essentiellement sur la constante de vitesse de la première des deux
15 réactions consécutives que jouent les différents paramètres indiqués précédemment.

Le procédé de l'invention est généralement mis en oeuvre à une température réactionnelle inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C et, plus préférentiellement encore, inférieure ou égale à 100°C.

Concrètement, cette température est comprise entre la température ambiante
20 (20°C environ) et 100°C.

Préalablement, simultanément ou postérieurement au chauffage, l'enceinte réactionnelle est amenée à la pression en hydrogène convenable, c'est-à-dire, en pratique, comprise entre 1 bar (0,10 MPa) et 100 bar (10 MPa) et de préférence entre 5 bar (0,5 MPa) et 50 bar (5 MPa).

La durée de la réaction est variable en fonction des conditions réactionnelles et du catalyseur.

Dans un mode de fonctionnement discontinu, elle peut varier de quelques minutes à plusieurs heures.

Dans un mode de fonctionnement continu, qui constitue le mode industriel
30 préférable pour le procédé selon l'invention, la durée n'est évidemment pas un paramètre figeable.

Il est à noter que l'homme du métier peut moduler la chronologie des étapes du procédé selon l'invention, selon les conditions opératoires.

Les autres conditions qui régissent l'hydrogénation (en mode continu ou
35 discontinu) conforme à l'invention, relèvent de dispositions techniques traditionnelles et connues en elles-mêmes.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Dans ces exemples les abréviations suivantes pourront être utilisées :

- ADN = adiponitrile
- ACN = aminocapronitrile
- 5 - HMD = hexaméthylène diamine
- TT = taux de transformation
- RT = sélectivité par rapport au substrat de départ transformé (ici par rapport à l'ADN).

10 EXEMPLE 1

Dans un réacteur en acier inoxydable de 300 ml, équipé d'une agitation de type rushtone cavitator, de moyens d'introduction des réactifs et de l'hydrogène et d'un système de régulation de température, on charge :

- 15 - adiponitrile 95,1 g
- hexaméthylène diamine 94,2 g
- eau 21,1 g
- KOH 0,056 g
- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr) 2,5 g

20

Dans cet exemple il y a 0,4 mol KOH/kg Ni de Raney.

On chauffe le mélange réactionnel à 50°C après avoir purgé le réacteur à l'azote, puis à l'hydrogène ; la pression est alors réglée à 2 MPa à cette température par addition continue d'hydrogène. L'avancement de la réaction est suivi par la

25 consommation d'hydrogène et l'analyse par chromatographie en phase vapeur (CPG) d'un prélèvement du mélange réactionnel. Lorsque l'optimum de rendement est atteint, on arrête la réaction par arrêt de l'agitation et refroidissement du mélange réactionnel.

On obtient les résultats suivants :

- 30 - durée de la réaction : 80 min
- TT de l'ADN : 83,5 %
- RT en ACN : 77,5 %

EXEMPLE 2

On répète l'exemple 1 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

5

	- adiponitrile	95,1 g
	- hexaméthylène diamine	95,4 g
	- eau	21,1 g
	- KOH	0,113 g
10	- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr)	2,5 g

Dans cet exemple il y a 0,8 mol KOH/kg Ni de Raney.

On obtient les résultats suivants :

15

- durée de la réaction :	80 min
- TT de l'ADN :	81,9 %
- RT en ACN :	68,3 %

EXEMPLE 3

20

On répète l'exemple 1 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

	- adiponitrile	27,4 g
25	- hexaméthylène diamine	166,4 g
	- eau	19,4 g
	- KOH	0,115 g
	- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr)	2,5 g

30

Dans cet exemple il y a 0,8 mol KOH/kg Ni de Raney.

On obtient les résultats suivants :

	- durée de la réaction :	20 min
	- TT de l'ADN :	71,2 %
35	- RT en ACN :	77,0 %

EXEMPLE 4

On répète l'exemple 1 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

5

- adiponitrile	142,4 g
- hexaméthylène diamine	47,75 g
- eau	21,1 g
- KOH	0,053 g
- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr)	2,5 g

10

Dans cet exemple il y a 0,4 mol KOH/kg Ni de Raney.

On obtient les résultats suivants :

15

- durée de la réaction :	103 min
- TT de l'ADN :	76,2 %
- RT en ACN :	77,2 %

EXEMPLE 5

20

On répète l'exemple 1 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

25

- adiponitrile	95,1 g
- hexaméthylène diamine	97,1 g
- eau	21,1 g
- KOH	0,056 g
- Ni de Raney (à 2,4 % de Cr et 1,3 % de Fe)	2,5 g

30

Dans cet exemple il y a 0,4 mol KOH/kg Ni de Raney et 16,7 mol KOH/kg Cr.

On obtient les résultats suivants :

35

- durée de la réaction :	45 min
- TT de l'ADN :	82,4 %
- RT en ACN :	74,3 %

EXEMPLE 6

On répète l'exemple 1 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

5

- adiponitrile	95,0 g
- hexaméthylène diamine	97,3 g
- eau	21,1 g
- KOH	0,056 g
- Ni de Raney (à 3,0 % de Cr et 1,6 % de Fe)	2,5 g

10

Dans cet exemple il y a 0,4 mol KOH/kg Ni de Raney et 13,3 mol KOH/kg Cr.

On obtient les résultats suivants :

15

- durée de la réaction :	85 min
- TT de l'ADN :	84,5 %
- RT en ACN :	65,9 %

EXEMPLE 7

20

Dans un réacteur en acier inoxydable de 150 ml, équipé d'une agitation magnétique, de moyens d'introduction des réactifs et de l'hydrogène et d'un système de régulation de température, on charge :

25

- adiponitrile	21,65 g
- hexaméthylène diamine	21,65 g
- eau	4,75 g
- NaOH	0,0372 g
- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr)	0,58 g

Dans cet exemple il y a 1,6 mol NaOH/kg Ni de Raney.

30

On chauffe le mélange réactionnel à 50°C après avoir purgé le réacteur à l'azote, puis à l'hydrogène ; la pression est alors réglée à 2 MPa à cette température par addition continue d'hydrogène. L'avancement de la réaction est suivi par la consommation d'hydrogène et l'analyse par chromatographie en phase vapeur (CPG) d'un prélèvement du mélange réactionnel. Lorsque l'optimum de rendement est atteint, on arrête la réaction par arrêt de l'agitation et refroidissement du mélange réactionnel.

35

On obtient les résultats suivants :

- durée de la réaction : 90 min
- TT de l'ADN : 70 %
- RT en ACN : 62 %

5

EXEMPLE 8

On répète l'exemple 7 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

10

- adiponitrile 21,6 g
- hexaméthylène diamine 21,8 g
- eau 4,75 g
- NaOH 0,0046 g
- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr) 0,58 g

15

Dans cet exemple il y a 0,2 mol NaOH/kg Ni de Raney.

On obtient les résultats suivants :

20

- durée de la réaction : 107 min
- TT de l'ADN : 76 %
- RT en ACN : 62 %

EXEMPLE 9

25

On répète l'exemple 7 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

30

- adiponitrile 21,6 g
- hexaméthylène diamine 21,7 g
- eau 4,78 g
- NaOH 0,0094 g
- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr) 0,58 g

35

Dans cet exemple il y a 0,4 mol NaOH/kg Ni de Raney.

10

On obtient les résultats suivants :

- durée de la réaction : 67 min
- TT de l'ADN : 80 %
- RT en ACN : 69 %

5

EXEMPLE 10

On répète l'exemple 7 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

10

- adiponitrile 21,6 g
- hexaméthylène diamine 21,6 g
- eau 4,75 g
- NaOH 0,0187 g
- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr) 0,58 g

15

Dans cet exemple il y a 0,8 mol NaOH/kg Ni de Raney.

On obtient les résultats suivants :

20

- durée de la réaction : 69 min
- TT de l'ADN : 75 %
- RT en ACN : 73 %

EXEMPLE 11

25

On répète l'exemple 7 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

30

- adiponitrile 21,65 g
- hexaméthylène diamine 21,65 g
- eau 4,75 g
- KOH 0,026 g
- Ni de Raney (à 3,6 % de Cr) 0,58 g

35

Dans cet exemple il y a 0,8 mol KOH/kg Ni de Raney.

On obtient les résultats suivants :

- durée de la réaction : 51 min
- TT de l'ADN : 75 %
- RT en ACN : 67 %

5

EXEMPLE 12

Dans un réacteur métallique, équipé d'une agitation de type cavitator, de moyens d'introduction des réactifs et de l'hydrogène et de différents systèmes de régulation, on introduit avec les charges suivantes :

10

- adiponitrile 2856 kg
- hexaméthylène diamine 1151 kg
- eau 588 kg
- KOH 0,83 kg
- Ni de Raney (à 1,7 % de Cr) 37 kg

15

On opère dans les conditions décrites pour l'exemple 1.

20

On obtient les résultats suivants :

- durée de la réaction : 3 h 30
- TT de l'ADN : 86 %
- RT en ACN : 64 %

25 EXEMPLE 13

Dans un réacteur en acier inoxydable de 150 ml, équipé d'une agitation magnétique, de moyens d'introduction des réactifs et de l'hydrogène et d'un système de régulation de température, on charge :

30

- adiponitrile 6 g
- hexaméthylène diamine 41,16 g
- eau 0,84 g
- CsOH 0,054 g
- Ni de Raney (à 12 % de Fe) 0,4 g

35

Dans cet exemple il y a 0,9 mol CsOH/kg Ni de Raney.

On chauffe le mélange réactionnel à 80°C après avoir purgé le réacteur à l'azote, puis à l'hydrogène ; la pression est alors réglée à 2,5 MPa à cette température par addition continue d'hydrogène. L'avancement de la réaction est suivi par la consommation d'hydrogène et l'analyse par chromatographie en phase vapeur (CPG) d'un prélèvement du mélange réactionnel. Lorsque l'optimum de rendement est atteint, on arrête la réaction par arrêt de l'agitation et refroidissement du mélange réactionnel.

On obtient les résultats suivants :

	- durée de la réaction :	50 min
10	- TT de l'ADN :	89 %
	- RT en ACN :	65 %

EXEMPLE 14

On répète l'exemple 13 dans les mêmes conditions opératoires avec les charges suivantes :

	- adiponitrile	6 g
	- hexaméthylène diamine	37,8 g
20	- eau	4,2 g
	- CsOH	0,036 g
	- Ni de Raney (à 1,5 % de Ti)	0,4 g

Dans cet exemple il y a 0,6 mol CsOH/kg Ni de Raney.

On obtient les résultats suivants :

	- durée de la réaction :	20 min
	- TT de l'ADN :	90 %
30	- RT en ACN :	60 %

REVENDICATIONS

- 1) Procédé d'hémihydrogénation de dinitriles en aminonitriles correspondants, à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur choisi parmi le nickel de Raney, le cobalt de Raney, le nickel de Raney comportant un élément dopant choisi parmi les éléments des groupes IVb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments et le zinc et le cobalt de Raney comportant un élément dopant choisi parmi les éléments des groupes IVb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments et le zinc, et d'une base minérale forte dérivant d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé en ce que :
- le milieu initial d'hydrogénation comporte de l'eau à raison d'au moins 0,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides dudit milieu, de la diamine et/ou de l'aminonitrile susceptibles de se former à partir du dinitrile à hydrogéner ainsi que du dinitrile non transformé à raison pour l'ensemble de ces trois composés de 80 % à 99,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides dudit milieu,
 - le taux de transformation du dinitrile peut atteindre 95 %
 - et en ce que ledit procédé permet d'obtenir une sélectivité en aminonitriles visés d'au moins 60 %.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le taux de transformation du dinitrile est d'au moins 70 %.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la base minérale est choisie parmi les hydroxydes, les carbonates et les alcanolates de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux et de préférence parmi les hydroxydes, les carbonates et les alcanolates de métal alcalin.
- 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la base minérale forte mise en oeuvre est choisie parmi les composés suivants : LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH et leur mélanges.
- 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité de base minérale présente dans le milieu réactionnel est supérieure ou égale à 0,1 mole par kilogramme de catalyseur et de préférence comprise entre 0,1 et 3 moles par kilogramme de catalyseur.

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de base minérale KOH, RbOH, CsOH présente dans le milieu réactionnel est de 0,2 à 1,0 mol par kg de catalyseur, particulièrement de nickel de Raney dopé ou non.

5 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de base minérale NaOH, LiOH présente dans le milieu réactionnel est de 0,2 à 1,5 mol par kg de catalyseur, particulièrement de nickel de Raney dopé ou non.

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les
10 dinitriles aliphatiques qui peuvent être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention sont les dinitriles de formule générale (I) :



15 dans laquelle R représente un groupement alkylène ou alcénylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence R représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'eau est
20 présente dans le milieu réactionnel dans une quantité inférieure ou égale à 20 % et préférentiellement compnse entre 2 % et 15 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants liquides dudit milieu.

10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la
25 concentration de l'aminonitrile visé et/ou de la diamine correspondante et du dinitrile non transformé dans le milieu réactionnel est comprise entre 85 % et 98 % en poids par rapport à l'ensemble des liquides inclus dans ledit milieu réactionnel.

11) Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le
30 catalyseur utilisé est choisi parmi un nickel de Raney, un cobalt de Raney, un nickel de Raney ou un cobalt de Raney comportant un ou plusieurs autres éléments dopants, tels que le chrome, le titane, le molybdène, le tungstène, le fer, le zinc.

12) Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le
35 catalyseur utilisé est choisi parmi un nickel de Raney comportant au moins un élément dopant choisi parmi le chrome, le titane, le fer et leurs mélanges.

13) Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le catalyseur utilisé est choisi parmi un nickel de Raney comportant de 0 % à 15 % et de préférence de 0 % à 10 % d'au moins un élément dopant en poids par poids de nickel.

5 14) Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le catalyseur contient un dopant choisi parmi le chrome ou le titane et que l'on met en oeuvre rapport KOH/dopant de 12 à 30 mol par kg de dopant ou un rapport NaOH/dopant de 12 à 50 mol par kg de dopant.

10 15) Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le catalyseur mis en oeuvre représente de 0,5 % à 50 % en poids par rapport au poids total du milieu réactionnel et le plus souvent de 1 % à 35 %.

15 16) Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température réactionnelle inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C et, plus préférentiellement encore, inférieure ou égale à 100°C.

20 17) Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'on opère à une pression en hydrogène comprise entre 1bar (0,10 MPa) et 100 bar (10 MPa) et de préférence entre 5 bar (0,5 MPa) et 50 bar (5 MPa).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.

PCT/FR 95/01643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C255/24 C07C253/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 16034 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 August 1993 see claim 1	1
A	WO,A,93 12073 (DSM N.V.) 24 June 1993 see claim 1	1
A	US,A,4 362 671 (S.E. DIAMOND ET AL) 7 December 1982 see claims 1,3	4
A	US,A,4 248 799 (C.A. DRAKE) 3 February 1981 see claim 10	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 February 1996

Date of mailing of the international search report

20.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kapteyn, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 95/01643

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US,A,5 151 543 (S.B. ZIEMECKI) 29 September 1992 cited in the application see claims 1,9 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9316034	19-08-93	US-A- 5296628 EP-A- 0642493	22-03-94 15-03-95
WO-A-9312073	24-06-93	NL-A- 9102112 AU-B- 3268993 EP-A- 0618895 JP-T- 7502040	16-07-93 19-07-93 12-10-94 02-03-95
US-A-4362671	07-12-82	NONE	
US-A-4248799	03-02-81	NONE	
US-A-5151543	29-09-92	CA-A- 2109231 EP-A- 0641315 JP-T- 6507909 WO-A- 9221650	01-12-92 08-03-95 08-09-94 10-12-92

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der . Internationale No

PCT/FR 95/01643

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C255/24 C07C253/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,93 16034 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 Août 1993 voir revendication 1 ---	1
A	WO,A,93 12073 (DSM N.V.) 24 Juin 1993 voir revendication 1 ---	1
A	US,A,4 362 671 (S.E. DIAMOND ET AL) 7 Décembre 1982 voir revendications 1,3 ---	4
A	US,A,4 248 799 (C.A. DRAKE) 3 Février 1981 voir revendication 10 ---	1
A	US,A,5 151 543 (S.B. ZIEMECKI) 29 Septembre 1992 cité dans la demande voir revendications 1,9 -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *A* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 Février 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20.03.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kapteyn, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De... Internationale No

PCT/FR 95/01643

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
WO-A-9316034	19-08-93	US-A- 5296628 EP-A- 0642493	22-03-94 15-03-95
WO-A-9312073	24-06-93	NL-A- 9102112 AU-B- 3268993 EP-A- 0618895 JP-T- 7502040	16-07-93 19-07-93 12-10-94 02-03-95
US-A-4362671	07-12-82	AUCUN	
US-A-4248799	03-02-81	AUCUN	
US-A-5151543	29-09-92	CA-A- 2109231 EP-A- 0641315 JP-T- 6507909 WO-A- 9221650	01-12-92 08-03-95 08-09-94 10-12-92